

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169764

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C09D 5/25
C09D 5/38
C09D 7/12
G03F 7/004
H01J 9/02
H01J 11/02

(21)Application number : 10-345448

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 04.12.1998

(72)Inventor : YAMASHITA TAKANORI
MASUKO HIDEAKI
TAKAHASHI SHIRO
OKAMOTO KENJI

(54) GLASS PASTE COMPOSITION, TRANSFER FILM, AND MANUFACTURE OF PLASMA DISPLAY PANEL USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass paste composition suitably employed for obtaining a film-forming material layer, which does not undergo any yellowing when formed as a dielectric layer by firing, a transfer film provided with a film-forming material layer, which does not undergo any yellowing when formed as a dielectric layer by firing, and a method for efficiently manufacturing PDP by use of the above-mentioned composition.

SOLUTION: The glass paste composition comprises a glass powder and a binder resin, wherein a metal element and/or compound having a standard single electrode potential exceeding 0.8 V is contained. The transfer film includes a film-forming material layer formed by coating the glass paste composition on a support film. The manufacturing method comprises the step of forming a dielectric layer on a substrate by firing a film-forming material layer obtained from the glass paste composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169764

(P2000-169764A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000. 6. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 5/25		C 0 9 D 5/25	2 H 0 2 5
5/38		5/38	4 J 0 3 8
7/12		7/12	Z 5 C 0 2 7
G 0 3 F 7/004	5 1 2	G 0 3 F 7/004	5 1 2 5 C 0 4 0
H 0 1 J 9/02		H 0 1 J 9/02	F
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-345448

(22) 出願日 平成10年12月4日 (1998. 12. 4)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 山下 隆徳

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 増子 英明

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスペースト組成物、転写フィルムおよびプラズマディスプレイパネルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ① 焼成により誘電体層を形成しても黄変を生じさせない膜形成材料層を得るために好適に用いられるガラスペースト組成物の提供。② 焼成により誘電体層を形成しても黄変を生じない膜形成材料層を備えた転写フィルムの提供。③ 前記組成物を使用して効率的に P D P を製造する方法の提供。

【解決手段】 本発明の組成物は、ガラス粉末および結着樹脂を含有してなるガラスペースト組成物であって、標準単極電位が 0. 8 V を超える金属の単体および／または化合物が含有されている。本発明の転写フィルムは、前記ガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布することにより形成される膜形成材料層を備えてなる。本発明の製造方法は、前記ガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層を焼結することにより、基板上に誘電体層を形成する工程を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス粉末、結着樹脂並びに標準単極電位が0.8Vを超える金属の単体および／または化合物が含有されていることを特徴とするガラスペースト組成物。

【請求項2】 請求項1記載のガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層が支持フィルム上に形成されていることを特徴とする転写フィルム。

【請求項3】 請求項1記載のガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層を焼成することにより、基板上に誘電体層を形成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ガラスペースト組成物、転写フィルムおよびプラズマディスプレイパネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、平板状の蛍光表示体としてプラズマディスプレイが注目されている。図1は交流型のプラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」ともいう）の断面形状を示す模式図である。同図において、1および2は対向配置されたガラス基板、3は隔壁であり、ガラス基板1、ガラス基板2および隔壁3によりセルが区画形成されている。4はガラス基板1に固定された透明電極、5は透明電極4の抵抗を下げる目的で、当該透明電極4上に形成されたバス電極、6はガラス基板2に固定されたアドレス電極、7はセル内に保持された蛍光物質、8は透明電極4およびバス電極5を被覆するようガラス基板1の表面に形成された誘電体層、9はアドレス電極6は被覆するようガラス基板2の表面に形成された誘電体層、Pは例えば酸化マグネシウムよりなる保護膜である。

【0003】 PDPの断面形状を示す図1において、バス電極5の構成材料には、通常銀が用いられる。銀は、電気抵抗が低く、電極材料として好適なものである。銀を構成材料とするバス電極5の形成方法としては、①銀を含有するペースト組成物をスクリーン印刷により透明電極4上に塗布する工程を含むスクリーン印刷法、②銀を含有する感光性のペースト組成物を透明電極4上に塗布し、形成された塗膜に対し、フォトマスクを介して紫外線を選択的に照射する露光工程と、形成されたパターン潜像を現像する現像工程を含むフォトリソグラフィ法などが知られている。

【0004】 誘電体層8の形成方法としては、ガラス粉末、結着樹脂および溶剤を含有するペースト状のガラス粉末含有組成物（ガラスペースト組成物）を調製し、このガラスペースト組成物をスクリーン印刷法によってガラス基板1の表面に塗布して乾燥することにより膜形成材料層を形成し、次いでこの膜形成材料層を焼成するこ

とにより有機物質を除去してガラス粉末を焼結させる方法が知られている。

【0005】ここに、誘電体層8に良好な透明性（高い光透過率）を発現させるためには、焼成工程において膜形成材料層を十分に脱泡する必要がある。そして、焼成工程における膜形成材料層を十分に脱泡するためには、軟化点の低いガラス粉末を含有するガラスペースト組成物により膜形成材料層を形成するとともに、高い温度で長時間にわたる焼成条件を設定することにより、焼成工程における膜形成材料層の流動性を高めることが好ましい。

【0006】しかして、ガラス基板1上に形成する膜形成材料層の厚さは、焼成工程における有機物質の除去に伴う膜厚の目減量を考慮して、形成すべき誘電体層8の膜厚の1.3～2.0倍程度とすることが必要であり、例えば、誘電体層8の膜厚を20～50μmとするためには、30～100μm程度の厚さの膜形成材料層を形成する必要がある。一方、前記ガラスペースト組成物をスクリーン印刷法により塗布する場合に、1回の塗布処理によって形成される塗膜の厚さは15～25μm程度である。このため、膜形成材料層を所定の厚さとするためには、ガラス基板の表面に対して、当該ガラスペースト組成物を複数回（例えば2～7回）にわたり繰り返して塗布（多重印刷）する必要がある。

【0007】しかしながら、スクリーン印刷法を利用する多重印刷によって膜形成材料層を形成する場合には、当該膜形成材料層を焼成して形成される誘電体層が均一な膜厚（例えば公差が±5%以内）を有するものとならない。これは、スクリーン印刷法による多重印刷では、ガラス基板の表面に対してガラスペースト組成物を均一に塗布することが困難だからであり、塗布面積（パネルサイズ）が大きいほど、また、塗布回数が多いほど誘電体層における膜厚のバラツキの程度は大きいものとなる。そして、多重印刷による塗布工程を経て得られるパネル材料（当該誘電体層を有するガラス基板）には、その面内において、膜厚のバラツキに起因して誘電特性にバラツキが生じ、誘電特性のバラツキは、PDPにおける表示欠陥（輝度ムラ）の原因となる。さらに、スクリーン印刷法では、スクリーン版のメッシュ形状が膜形成材料層の表面に転写されることがあり、このような膜形成材料層を焼成して形成される誘電体層は、表面の平滑性に劣るものとなる。

【0008】スクリーン印刷法によって膜形成材料層を形成する場合における上記のような問題を解決する手段として、本発明者らは、ガラスペースト組成物を支持フィルム上に塗布し、塗膜を乾燥して膜形成材料層を形成し、支持フィルム上に形成された膜形成材料層を、電極が固定されたガラス基板の表面に転写し、転写された膜形成材料層を焼成することにより、前記ガラス基板の表面に誘電体層を形成する工程（以下、「ドライフィルム

法」ともいう。)を含むPDPの製造方法を提案している(特開平9-102273号公報参照)。このような製造方法によれば、膜厚の均一性および表面の均一性に優れた誘電体層を形成することができる。

【0009】また、本発明者らは、PDPの誘電体層を形成するために好適に用いることができる転写フィルムとして、支持フィルムと、ガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層と、この膜形成材料層の表面に剥離容易に設けられたカバーフィルムとを積層してなる複合フィルムについても提案している(特願平9-101653号明細書参照)。このような構成の複合フィルム(転写フィルム)は、これをロール状に巻き取って保存することができる点でも有利である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】バス電極の構成材料として銀を用いる場合、当該バス電極を被覆する誘電体層の形成工程において、ガラス基板上に形成した膜形成材料層を焼成する際に、バス電極の構成材料である銀(Ag)が酸化されて銀イオン(Ag⁺)になる。この銀イオンは拡散性(イオンマイグレーション)が高く、誘電体層の膜形成材料層内を拡散する。膜形成材料層内に拡散された銀イオン(Ag⁺)は、燃焼樹脂(除去される過程の結着樹脂)、基板の表面に微量に存在する錫によって還元されて銀(Ag)となり、膜形成材料層の内部またはガラス基板表面(ガラス基板と膜形成材料層との境界面)において析出し、析出した銀(Ag)は凝集してコロイド状となる。そして、この凝集コロイドは黄色の発色ポイントとなり、結果として、パネル材料(誘電体層を有するガラス基板)が黄色味を帯びるという現象(以下、「黄変」という)が発生する。ここに、パネル材料における黄変現象の程度、すなわち、誘電体層内における銀の凝集コロイドの発生量は、焼成工程における膜形成材料層の流動性(脱泡性)が高い程大きくなる。

【0011】本発明は以上のような事情に基いてなされたものである。本発明の第1の目的は、ガラス粉末および結着樹脂を含有してなるガラスペースト組成物であって、PDPを構成する誘電体層の形成に供されたときに、前記ガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層内に銀イオン(Ag⁺)が拡散されていても、これを焼成して形成される誘電体層内において銀(Ag)の凝集コロイドを発生させないガラスペースト組成物を提供することにある。本発明の第2の目的は、PDPを構成する誘電体層の形成に供されたときに、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、黄変がなく、かつ、光透過率の高いガラス焼結体を形成することができるガラスペースト組成物を提供することにある。

【0012】本発明の第3の目的は、PDPを構成する誘電体層の形成に供されたときに、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、無色透明性に優れたガラス焼結体を効率的に形成することができる転写フィルムを

提供することにある。

【0013】本発明の第4の目的は、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、無色透明性に優れたガラス焼結体を効率的に形成することができるPDPの製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明のガラスペースト組成物は、ガラス粉末、結着樹脂並びに標準単極電位が0.8Vを超える金属の単体および/または化合物を含有することを特徴とする。

【0015】本発明の転写フィルムは、前記ガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層が支持フィルム上に形成されていることを特徴とする。

【0016】本発明のPDPの製造方法は、前記ガラスペースト組成物から得られる膜形成材料層を焼成することにより、基板上に誘電体層を形成する工程を含むことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明のガラスペースト組成物について詳細に説明する。本発明の組成物は、ガラス粉末、結着樹脂、および標準単極電位が0.8Vを超える金属の単体および当該金属を含む化合物の少なくとも1種を必須成分として含有する。

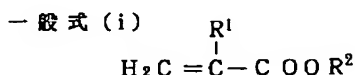
【0018】<ガラス粉末>本発明の組成物を構成するガラス粉末としては、特に限定されるものではないが、その軟化点が400~600℃の範囲内にあるものが好ましい。ガラス粉末の軟化点が400℃未満である場合には、当該組成物による膜形成材料層の焼成工程において、結着樹脂などの有機物質が完全に分解除去されない段階でガラス粉末が溶融してしまうため、形成される誘電体層内に有機物質の一部が残留し、この結果、誘電体層が着色されて、その透明性(高い透過率)が低下する傾向がある。一方、ガラス粉末の軟化点が600℃を超える場合には、600℃より高温で焼成する必要があるために、ガラス基板に歪みなどが発生しやすい。好適なガラス粉末の具体例としては、① 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(PbO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物、② 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(ZnO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物、③ 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム(PbO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃系)の混合物、④ 酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素(PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂系)の混合物などを例示することができる。

【0019】<結着樹脂>本発明の組成物を構成する結着樹脂はアクリル樹脂であることが好ましい。結着樹脂としてアクリル樹脂が含有されていることにより、形成される膜形成材料層には、基板に対する優れた(加熱)接着性が発揮される。従って、本発明の組成物を支持フィルム上に塗布して転写フィルムを製造する場合におい

て、得られる転写フィルムは、膜形成材料層の転写性（基板への加熱接着性）に優れたものとなる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂としては、適度な粘着性を有してガラス粉末を結着させることができ、膜形成材料の焼成処理（400℃～600℃）によって完全に酸化除去される（共）重合体の中から選択される。かかるアクリル樹脂には、下記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物の単独重合体、下記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物の2種以上の共重合体、および下記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物と共重合性単量体との共重合体が含まれる。

【0020】

【化1】



【0021】〔式中、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² は1価の有機基を示す。〕

【0022】上記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアルキル（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-プロポキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシブチル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、上記一般式（i）中、R¹ で示される基が、アルキル基またはオキシアルキレン基を含有する基であることが好ましく、特に好ましい（メタ）アクリレート化合物として、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレートおよび2-エトキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。他の共重合性単量体としては、上記（メタ）アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、マイレン酸、ビニルフタル酸などの不飽和カルボン酸類；ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソブレンなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂における、上記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物由来の共重合成分は、通常70重量%以上、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは100重量%である。ここに、好ましいアクリル樹脂の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体などを例示することができる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂の分子量としては、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」ともいう）として4,000～300,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000～200,000とされる。本発明の組成物における結着樹脂の含有割合としては、ガラス粉末100重量部に対して、5～40重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10～30重量部とされる。結着樹脂の割合が過小である場合には、

（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどのシクロアルキル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。これらのうち、上記一般式（i）中、R¹ で示される基が、アルキル基またはオキシアルキレン基を含有する基であることが好ましく、特に好ましい（メタ）アクリレート化合物として、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレートおよび2-エトキシエチル（メタ）アクリレートを挙げることができる。他の共重合性単量体としては、上記（メタ）アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、マイレン酸、ビニルフタル酸などの不飽和カルボン酸類；ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、α-メチルスチレン、ブタジエン、イソブレンなどのビニル基含有ラジカル重合性化合物が挙げられる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂における、上記一般式（i）で表される（メタ）アクリレート化合物由来の共重合成分は、通常70重量%以上、好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは100重量%である。ここに、好ましいアクリル樹脂の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、メチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体などを例示することができる。本発明の組成物を構成するアクリル樹脂の分子量としては、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、単に「重量平均分子量」ともいう）として4,000～300,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000～200,000とされる。本発明の組成物における結着樹脂の含有割合としては、ガラス粉末100重量部に対して、5～40重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10～30重量部とされる。結着樹脂の割合が過小である場合には、

ガラス粉末を確実に結着保持することができず、一方、この割合が過大である場合には、焼成工程に長い時間を要したり、形成されるガラス焼結体（誘電体層）が十分な強度や膜厚を有するものとならなかったりする。

【0023】＜特定無機酸化剤＞本発明の組成物は、標準単極電位が0.8Vを超える金属の単体および／または化合物（以下、「特定無機酸化剤」という）が含有されている点に特徴を有している。なお、この明細書において、「標準単極電位」とは、水素を基準とする標準単極電位、すなわち、標準水素電極を標準電極に用いたときの金属電極の標準起電力を水素電極尺度によって示したものをいう。ここに、銀の標準単極電位（ $Ag^+ + e^- = Ag$ ）は0.8Vであり、標準単極電位が0.8Vを超える金属は、銀よりもイオン化傾向が低く、銀イオン（ Ag^+ ）に対して酸化剤として作用する。従って、そのような金属を含む特定無機酸化剤を含有してなる本発明の組成物によれば、これにより形成される膜形成材料層の焼成工程において、当該膜形成材料層内における銀イオンの還元反応（ $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ ）を抑制することができ、最終的に得られる誘電体層において、銀の凝集コロイドに起因する黄変を発生させることはない。しかも、特定無機酸化剤による機能（銀イオンの還元反応の抑制機能）は、後述する好適な焼成温度条件においても十分に発現させることができる。

【0024】本発明の組成物を構成する特定無機酸化剤としては、セリウム、マンガン、金、プラチナなどの単体、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物などを挙げることができる。これらのうち、酸化セリウム（IV）、フッ化セリウム（IV）に代表されるセリウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、酸化マンガン（IV）に代表されるマンガンの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物が好ましく、特に好ましくは、酸化セリウム（IV）などに代表されるセリウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物である。

【0025】本発明の組成物における特定無機酸化剤の含有割合としては、ガラス粉末100重量部に対して0.1～10重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.5～3重量部とされる。特定無機酸化剤の含有割合が過小である場合には、バス電極を被覆する誘電体層（パネル材料）の黄変を十分に防止することができない。一方、この含有割合が過大である場合には、特定無機酸化剤そのものの色によりパネル材料が着色されることがある。

【0026】特定無機酸化剤を含有させてガラスペースト組成物を調製する方法としては、

① ガラス粉末と結着樹脂と特定無機酸化剤と溶剤とを混練してペースト化する方法、② ガラス粉末の構成成分中に特定無機酸化剤を導入し、得られるガラス原料を常法によりガラス化した後、これを粉砕することにより、特定無機酸化剤を含有するガラス粉体を得、当該ガラス粉体と結着樹脂と溶剤とを混練してペースト化する

方法を挙げることができる。

【0027】＜溶剤＞本発明の組成物には、通常、溶剤が含有される。上記溶剤としては、ガラス粉末との親和性、結着樹脂の溶解性が良好で、得られる組成物に適度な粘性を付与することができ、乾燥されることによって容易に蒸発除去できるものであることが好ましい。かかる溶剤の具体例としては、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル系アルコール類；酢酸-*n*-ブチル、酢酸アミルなどの飽和脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類；乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチルなどの乳酸エステル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのエーテル系エステル類などを例示することができ、これらは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明の組成物における溶剤の含有割合としては、組成物の粘度を好適な範囲に維持する観点から、ガラス粉末100重量部に対して、40重量部以下であることが好ましく、さらに好ましくは5～30重量部とされる。

【0028】本発明の組成物には、上記の必須成分のほか、分散剤、粘着性付与剤、表面張力調整剤、安定剤、消泡剤などの各種添加剤が任意成分として含有されていてもよい。ガラスペースト組成物の一例として、好ましい誘電体層形成用の組成物の例を示せば、ガラス粉末として、酸化鉛50～80重量%、酸化ホウ素5～20重量%、酸化ケイ素10～30重量%からなる混合物100重量部と、ポリブチルメタクリレート（アクリル樹脂）10～30重量部と、特定無機酸化剤0.5～3重量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテル（溶剤）10～50重量部とを必須成分として含有する組成物を挙げることができる。

【0029】本発明の組成物は、上記ガラス粉末、結着樹脂、特定無機酸化剤および溶剤並びに任意成分を、ロール混練機、ミキサー、ホモミキサーなどの混練機を用いて混練することにより調製することができる。上記のようにして調製される本発明の組成物は、塗布に適した流動性を有するペースト状の組成物であり、その粘度は、通常1,000～30,000cPとされ、好ましくは3,000～10,000cPとされる。

【0030】本発明の組成物は、以下に詳述する転写フィルム（本発明の転写フィルム）を製造するために特に好適に使用することができる。また、本発明の組成物

は、従来において公知の膜形成材料層の形成方法、すなわち、スクリーン印刷法などによって当該組成物を基板の表面に直接塗布し、塗膜を乾燥することにより膜形成材料層を形成する方法にも好適に使用することができる。

【0031】＜転写フィルム＞本発明の転写フィルムは、PDPを構成する誘電体層の形成工程に好適に使用される複合フィルムであって、本発明の組成物を支持フィルム上に塗布し、塗膜を乾燥することにより形成される膜形成材料層を備えてなる。すなわち、本発明の転写

フィルムは、ガラス粉末、結着樹脂および特定無機酸化剤を含有する膜形成材料層が支持フィルム上に形成されて構成されている。

【0032】(1) 転写フィルムの構成：図2(イ)は、ロール状に巻回された本発明の転写フィルムを示す概略断面図であり、同図(ロ)は、当該転写フィルムの層構成を示す断面図〔(X)の部分詳細図〕である。図2に示す転写フィルムは、本発明の転写フィルムの一例として、PDPを構成する誘電体層を形成するために使用される複合フィルムであって、通常、支持フィルムF1と、この支持フィルムF1の表面に剥離可能に形成された膜形成材料層F2と、この膜形成材料層F2の表面に剥離容易に設けられたカバーフィルムF3とにより構成されている。カバーフィルムF3は、膜形成材料層F2の性質によってや、転写フィルムを巻回したロールの重量を削減させる目的から使用されない場合もある。

【0033】転写フィルムを構成する支持フィルムF1は、耐熱性および耐溶剤性を有するとともに可撓性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。支持フィルムF1が可撓性を有することにより、ロールコーター、ブレードコーターなどを用いてペースト状の組成物(本発明の組成物)を塗布することができ、これにより、膜厚の均一な膜形成材料層を形成することができるとともに、形成された膜形成材料層をロール状に巻回した状態で保存し、供給することができる。支持フィルムF1を形成する樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフロロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルロースなどを挙げることができる。支持フィルムF1の厚さとしては、例えば20～100

μmとされる。

【0034】転写フィルムを構成する膜形成材料層F2は、焼成されることによってガラス焼結体(誘電体層)となる層であり、ガラス粉末、結着樹脂および特定無機酸化剤が必須成分として含有されている。膜形成材料層F2の厚さとしては、ガラス粉末の含有率、パネルの種類やサイズなどによっても異なるが、例えば5～200

μmとされ、好ましくは10～100μmとされる。この厚さが5μm未満である場合には、最終的に形成され

る誘電体層の膜厚が過小なものとなり、所期の誘電特性を確保することができないことがある。通常、この厚さが10～100μmであれば、大型のパネルに要求される誘電体層の膜厚を十分に確保することもできる。

【0035】転写フィルムを構成するカバーフィルムF3は、膜形成材料層F2の表面(ガラス基板との接触面)を保護するためのフィルムである。このカバーフィルムF3も可撓性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。カバーフィルムF3を形成する樹脂としては、支持フィルムF1を形成するものとして例示した樹脂を挙げることもできる。カバーフィルムF3の厚さとしては、例えば20～100μmとされる。

【0036】(2) 転写フィルムの製造方法：本発明の転写フィルムは、支持フィルム(F1)上に膜形成材料層(F2)を形成し、当該膜形成材料層(F2)上にカバーフィルム(F3)を設ける(圧着する)ことにより製造することができる。

【0037】膜形成材料層の形成方法としては、ガラス粉末、結着樹脂、特定無機酸化剤および溶剤を含有する本発明の組成物を支持フィルム上に塗布し、塗膜を乾燥して前記溶剤の一部または全部を除去する方法を挙げることができる。

【0038】本発明の組成物を支持フィルム上に塗布する方法としては、膜厚が大きく(例えば20μm以上)、膜厚の均一性に優れた塗膜を効率よく形成することができる観点から、ロールコーターによる塗布方法、ドクターブレードなどのブレードコーターによる塗布方法、カーテンコーターによる塗布方法、ワイヤーコーターによる塗布方法、ファウンテンコーターによる塗布方法などを好ましいものとして挙げることもできる。特に、ファウンテンコーターによる塗布方法では、所定量の塗布液を再循環することなく支持フィルム上に直接コーティングするため、表面平滑性および膜厚均一性に優れた塗膜が得られる。なお、本発明の組成物が塗布される支持フィルムの表面には離型処理が施されていることが好ましい。これにより、膜形成材料層を転写した後において、当該膜形成材料層から支持フィルムを容易に剥離することができる。支持フィルム上に形成された本発明の組成物による塗膜は、乾燥されることによって溶剤の一部または全部が除去され、転写フィルムを構成する膜形成材料層となる。本発明の組成物による塗膜の乾燥条件としては、例えば40～150℃で0.1～30分間程度とされる。乾燥後における溶剤の残存割合(膜形成材料層中の溶剤の含有割合)は、通常10重量%以下とされ、基板に対する粘着性および適度な形状保持性を膜形成材料層に発揮させる観点から1～5重量%であることが好ましい。

【0039】上記のようにして形成された膜形成材料層の上に設けられる(通常、熱圧着される)カバーフィルムの表面にも離型処理が施されていることが好ましい。

これにより、膜形成材料層を転写する前に、当該膜形成材料層からカバーフィルムを容易に剥離することができる。

【0040】(3) 膜形成材料層の転写(転写フィルムの使用法): 支持フィルム上の膜形成材料層は、基板の表面に一括転写される。本発明の転写フィルムによれば、このような簡単な操作によって膜形成材料層をガラス基板上に確実に形成することができるので、誘電体層などのPDPを構成する誘電体層の形成工程における工程改善(高効率化)を図ることができるとともに、誘電体層における安定した誘電特性の発現を図ることができる。

【0041】<PDPの製造方法(誘電体層の形成)> 本発明の製造方法は、本発明の転写フィルムを構成する膜形成材料層を基板の表面に転写し、転写された膜形成材料層を焼成することにより、前記基板の表面に誘電体層を形成する工程を含む。

【0042】図2に示したような構成の転写フィルムによる膜形成材料層の転写工程の一例を示せば以下のとおりである。

① ロール状に巻回された状態の転写フィルムを基板の面積に応じた大きさに裁断する。

② 裁断した転写フィルムにおける膜形成材料層(F2)の表面からカバーフィルム(F3)を剥離した後、基板の表面に、膜形成材料層(F2)の表面が当接するように転写フィルムを重ね合わせる。

③ 基板に重ね合わされた転写フィルム上に加熱ローラを移動させて熱圧着させる。

④ 熱圧着により基板に固定された膜形成材料層(F2)から支持フィルム(F1)を剥離除去する。

上記のような操作により、支持フィルム(F1)上の膜形成材料層(F2)が基板上に転写される。ここで、転写条件としては、例えば、加熱ローラの表面温度が60~120℃、加熱ローラによるロール圧が1~5kg/cm²、加熱ローラの移動速度が0.2~10.0m/分とされる。このような操作(転写工程)は、ラミネータ装置により行うことができる。なお、基板は予熱されていてもよく、予熱温度としては例えば40~100℃とすることができる。

【0043】基板の表面に転写形成された膜形成材料層(F2)は焼成されて無機焼結体(誘電体層)となる。ここに、焼成方法としては、膜形成材料層(F2)が転写形成された基板を高温雰囲気下に配置する方法を挙げることができる。これにより、膜形成材料層(F2)に含有されている有機物質(例えば結着樹脂、残留溶剤、各種の添加剤)が分解されて除去され、ガラス粉末が溶解して焼結する。ここに、焼成温度としては、基板の溶解温度、膜形成材料層中の構成物質などによっても異なるが、例えば300~800℃とされ、さらに好ましくは400~600℃とされる。

【0044】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。

<実施例1>

(1) ガラスペースト組成物の調製: ガラス粉末として、酸化鉛70重量%、酸化ホウ素10重量%、酸化ケイ素20重量%の組成を有するPbO-B₂O₃-SiO₂系の混合物(軟化点500℃)100部、結着樹脂としてポリブチルメタクリレート(重量平均分子量: 50,000)20部、特定無機酸化剤として酸化セリウム(IV)1部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル20部を分散機を用いて混練することにより、粘度が4,000cpである本発明の組成物を調製した。

【0045】(2) 転写フィルムの製造: 上記(1)で調製した本発明の組成物を、予め離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)よりなる支持フィルム(幅400mm、長さ30m、厚さ38μm)上にブレードコーターを用いて塗布し、形成された塗膜を100℃で5分間乾燥することにより溶剤を除去し、これにより、厚さ50μmの膜形成材料層を支持フィルム上に形成した。次いで、当該膜形成材料層上に、予め離型処理したPETよりなるカバーフィルム(幅400mm、長さ30m、厚さ25μm)を貼り付けることにより、図2に示したような構成を有する本発明の転写フィルムを製造した。

【0046】(3) 膜形成材料層の転写: 上記(2)により得られた転写フィルムからカバーフィルムを剥離した後、20インチパネル用のガラス基板の表面(銀を構成材料とするバス電極がバターニングされている基板表面)に、膜形成材料層の表面が当接するように、当該転写フィルム(支持フィルムと膜形成材料層との積層体)を重ね合わせ、この転写フィルムを加熱ロールにより熱圧着した。ここで、圧着条件としては、加熱ロールの表面温度を110℃、ロール圧を3kg/cm、加熱ロールの移動速度を1m/分とした。熱圧着処理の終了後、ガラス基板の表面に固定(加熱接着)された膜形成材料層から支持フィルムを剥離除去し、当該膜形成材料層の転写を完了した。

【0047】(4) 膜形成材料層の焼成(誘電体層の形成): 上記(3)により膜形成材料層を転写形成したガラス基板を焼成炉内に配置し、炉内の温度を、常温から10℃/分の昇温速度で590℃まで昇温し、590℃の温度雰囲気下30分間にわたって焼成処理することにより、ガラス基板の表面に、ガラス焼結体よりなる誘電体層を形成した。このようにして得られたパネル材料(誘電体層を有するガラス基板)には、銀の凝集コロイドに起因する黄変は認められなかった。また、形成された誘電体層の光透過率(測定波長550nm)を測定し

たところ85%であり、このパネル材料は、無色透明性に優れているものであった。

【0048】＜実施例2＞酸化鉛70重量%、酸化ホウ素10重量%、酸化ケイ素20重量%の組成を有する混合物100部に対して、特定無機酸化剤として酸化セリウム(IV)1部を添加してガラス原料を得た。得られたガラス原料を常法によりガラス化した後、これを粉砕することにより、特定無機酸化剤を含有するガラス粉体を得た。このようにして得られた特定無機酸化剤を含有するガラス粉体100部、結着樹脂としてポリブチルメタクリレート(重量平均分子量:50,000)20部、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル20部を分散機を用いて混練することにより、粘度が4,000cpである本発明の組成物を調製した。次いで、当該組成物を使用したこと以外は実施例1(2)と同様にして、本発明の転写フィルムを製造した。このようにして得られた転写フィルムを用いたこと以外は実施例1(3)と同様にして、20インチパネル用のガラス基板の表面(銀を構成材料とするバス電極がパターンニングされている基板表面)に膜形成材料層を転写し、さらに、このようにして膜形成材料層を転写形成したガラス基板を用いたこと以外は実施例1(4)と同様にして焼成処理することにより、ガラス基板の表面に、ガラス焼結体よりなる誘電体層を形成した。このようにして得られたパネル材料(誘電体層を有するガラス基板)には、銀の凝集コロイドに起因する黄変は認められなかった。また、形成された誘電体層の光透過率(測定波長550nm)を測定したところ85%であり、このパネル材料は、無色透明性に優れているものであった。

【0049】＜比較例1＞特定無機酸化剤を使用しなかったこと以外は実施例1(1)と同様にして、粘度が4,000cpである比較用の組成物を調製し、当該組成物を使用したこと以外は実施例1(2)と同様にして比較用の転写フィルムを製造した。その後、得られた比較用の転写フィルムを用いたこと以外は実施例1(3)と同様にして、20インチパネル用のガラス基板の表面(銀を構成材料とするバス電極がパターンニングされている基板表面)に膜形成材料層を転写し、さらに、このようにして膜形成材料層を転写形成したガラス基板を用いたこと以外は実施例1(4)と同様にして焼成処理することにより、ガラス基板の表面に、ガラス焼結体よりな

る誘電体層を形成した。このようにして得られたパネル材料(誘電体層を有するガラス基板)は、銀の凝集コロイドに起因する黄変が認められ、パネル材料としての品質が損なわれるものであった。

【0050】

【発明の効果】本発明の組成物をPDPを構成する誘電体層の形成に供することにより、当該組成物により形成される膜形成材料層内に銀イオン(Ag^+)が拡散されていても、これを焼成してなる誘電体層内において銀(Ag)の凝集コロイドを発生させることはない。従って、本発明の組成物によれば、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、黄変がなく、かつ、光透過率の高いガラス焼結体を形成することができる。

【0051】本発明の転写フィルムによれば、PDPを構成する誘電体層の形成に供されたときに、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、無色透明性に優れたガラス焼結体を効率的に形成することができる。

【0052】本発明の製造方法によれば、銀よりなるバス電極を被覆する誘電体層として、無色透明性に優れたガラス焼結体を効率的に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

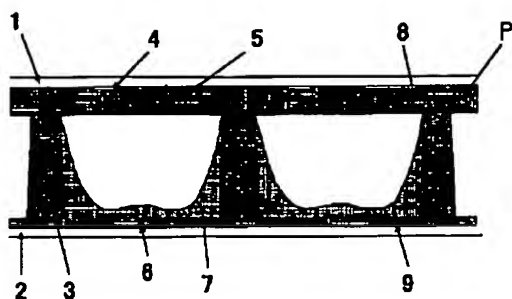
【図1】交流型のプラズマディスプレイパネルの断面形状を示す模式図である。

【図2】(イ)は、本発明の転写フィルムを示す概略断面図であり、(ロ)は、当該転写フィルムの層構成を示す断面図である。

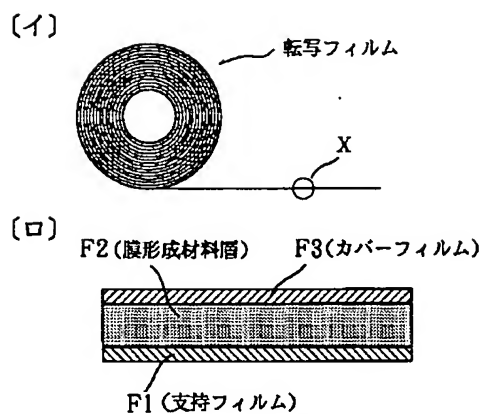
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ガラス基板
- 3 隔壁
- 4 透明電極
- 5 バス電極
- 6 アドレス電極
- 7 蛍光物質
- 8 誘電体層
- 9 誘電体層
- P 保護層
- F1 支持フィルム
- F2 膜形成材料層
- F3 カバーフィルム

【図1】



【図2】



X 部 詳 細

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 0 1 J 11/02

識別記号

F I
H 0 1 J 11/02

テーマコード(参考)

B

(72)発明者 高橋 至郎
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内
(72)発明者 岡本 健司
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB11 AB17
4J038 AA011 EA011 HA062 HA066
HA122 HA126 HA212 HA216
HA481 HA486 KA20 PC08
5C027 AA05
5C040 FA01 GD07 GD09 GF18 GF19
JA19 KA03 KA09 KA14 KB03
KB04 KB29 MA10